

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-353528

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/86
B01J 31/06
C25B 11/04
C25B 11/06
H01M 4/88
H01M 4/96
H01M 8/10
// H01M 4/90

(21)Application number : 11-293515

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 15.10.1999

(72)Inventor : KIDAI MASAYUKI
MORIKAWA HIROBUMI
KOJIMA SADA0

(30)Priority

Priority number : 11102311 Priority date : 09.04.1999 Priority country : JP

(54) ELECTRODE CATALYST LAYER AND MANUFACTURE THEREOF AND FUEL CELL USING ELECTRODE CATALYST LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode catalyst layer superior in gas diffusibility, electron conductivity, proton conductivity, and discharge of water.

SOLUTION: This electrode catalyst layer features that a catalyst-polymer complex, containing catalyst carrying carbon particles and polymer, is a three dimensional network porous structure. In manufacturing method of this electrode catalyst layer, a catalyst-polymer solution composition is produced by wet coagulation method for obtaining the electrode catalyst layer having high porosity and superior in gas permeability and drainability. An electrode and a film-electrode complex (MEA) using this electrode catalyst layer are inexpensive and superior in a high output characteristic because they use the electrode catalyst layer having said characteristics and an inexpensive electrode base material superior in gas permeability and drainability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-353528

(P2000-353528A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	M 4 G 0 6 9 H 4 K 0 1 1
B 0 1 J 31/06		B 0 1 J 31/06	M 5 H 0 1 8
C 2 5 B 11/04		C 2 5 B 11/04	Z 5 H 0 2 6
11/06		11/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-293515

(22) 出願日 平成11年10月15日 (1999. 10. 15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-102311

(32) 優先日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋区町2丁目2番1号

(72) 発明者 希代 聖孝

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 森川 博文

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小嶋 定雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒層およびその製造方法並びに電極触媒層を用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 ガス拡散性、電子導性、プロトン伝導性、水の排出に優れた電極触媒層を提供すること。

【解決手段】 触媒担持カーボン粒子とポリマを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元網目多孔質構造であることを特徴とする電極触媒層である。この電極触媒層の製造方法は、触媒-ポリマ溶液組成物を湿式凝固法により作成することにより、空孔率が高くガス透過性と排水性に優れた電極触媒層が得られる。この電極触媒層を用いた電極および膜-電極複合体 (M E A) は、上記特性を有する電極触媒層とガス透過性と排水性に優れた安価な電極基材を用いているため、高出力特性に優れた安価である。

(2)

特開2000-353528

1

2

【特許請求の範囲】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1担以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする電極触媒層。

【請求項2】 三次元網目微多孔質構造における微多孔の内径が、0.05～5μmであることを特徴とする請求項1に記載の電極触媒層。

【請求項3】 三次元網目微多孔質構造における空孔率が、10～95%であることを特徴とする請求項1または2に記載の電極触媒層。

【請求項4】 触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマが、フッ素原子を含む1種以上のポリマであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項5】 触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマが、プロトン交換基を有する1種以上のポリマであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項6】 触媒-ポリマ複合体に含まれるポリマが、スルホン酸基を有するフルオロアルキルエーテル側鎖と、フルオロアルキル主鎖とからなる1種以上のポリマであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項7】 触媒-ポリマ複合体に含まれる触媒担持カーボンが、白金、金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムのうちの少なくとも1種以上を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項8】 触媒-ポリマ複合体に含まれる触媒担持カーボンが、カーボンブラックを含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項9】 触媒-ポリマ複合体に、触媒担持カーボン以外の電子伝導体が含まれていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の電極触媒層。

【請求項10】 均一に分散された触媒粒子を含むポリマ溶液からなる触媒-ポリマ溶液組成物を基材に塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固と溶媒抽出とを同時に行うことを特徴とする電極触媒層の製造方法。

【請求項11】 触媒-ポリマ溶液組成物を電極基材に塗布した後に、湿式凝固を行うことを特徴とする請求項10に記載の電極触媒層の製造方法。

【請求項12】 触媒-ポリマ複合体を基材上に作成した後に複合体を基材から剥がして触媒層を作成することを特徴とする請求項10または11に記載の電極触媒層の製造方法。

【請求項13】 少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の電極触媒層と電

極基材とからなる電極。

【請求項14】 電極基材が多孔質導電シートであることを特徴とする請求項13に記載の電極。

【請求項15】 多孔質導電シートにおいて、目付が10～220g/m²の範囲内であることを特徴とする請求項14に記載の電極。

【請求項16】 多孔質導電シートの電気抵抗が、150mΩ・cm²以下であることを特徴とする請求項14または15に記載の電極。

【請求項17】 電極基材を構成する多孔質導電シートにおいて、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された炭素短繊維を高分子物質で結着してなる炭素繊維紙を含み、炭素短繊維の長さが、少なくとも3mmで、かつ、炭素繊維紙の厚みの少なくとも5倍であることを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載の電極。

【請求項18】 多孔質導電シートにおいて、炭素短繊維の直径が20μm以下であることを特徴とする請求項17に記載の電極。

【請求項19】 多孔質導電シートにおいて、炭素短繊維の体積抵抗率が200μΩ・m以下であることを特徴とする請求項17または18に記載の電極。

【請求項20】 多孔質導電シートにおいて、ポリマの含有率が2～30重量%の範囲内であることを特徴とする請求項14～19のいずれかに記載の電極。

【請求項21】 多孔質導電シートにおいて、炭素質微粒子を含むことを特徴とする請求項14～20のいずれかに記載の電極。

【請求項22】 多孔質導電シートにおいて、柔軟性を有する無機導電粒子がシート状に配列されてなることを特徴とする請求項14～21のいずれかに記載の電極。

【請求項23】 多孔質導電シートにおいて、柔軟性を有する無機導電粒子が無機導電繊維に付着されてシート状に配列され、無機導電繊維と無機導電粒子との接触面において、無機導電粒子の表面が凹型をなしていることを特徴とする請求項14～22のいずれかに記載の電極。

【請求項24】 無機導電性微粒子が膨張黒鉛粒子であることを特徴とする請求項22または23に記載の電極。

【請求項25】 少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1担以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の電極触媒層、電極基材、固体電解質膜からなる膜-電極複合体。

【請求項26】 固体電解質膜がプロトン交換膜であることを特徴とする請求項25に記載の膜-電極複合体。

【請求項27】 請求項1～9のいずれかに記載の電極触媒層を用いた電気化学装置。

【請求項28】 請求項13～24のいずれかに記載の電極を用いた燃料電池。

【請求項29】 請求項25または26のいずれかに記

(3)

特開2000-353528

3

紙の膜-電極複合体を用いた固体高分子型燃料電池電解質。

【請求項30】 請求項28または29に記載の燃料電池を電力供給源とする移動体。

【請求項31】 請求項28～30のいずれかに記載の燃料電池を電力供給源とする自動車。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば燃料電池に用いられる電極触媒層、それを用いた電極、およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、低排出物、高エネルギー効率で環境への負担の低い発電装置である。このため、近年の地球環境保護への高まりの中で再び脚光を浴びている。従来の大規模発電施設に比べ比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置として、将来的にも期待されている発電装置である。

【0003】 燃料電池には、用いられる電解質の種類により、固体高分子型、リン酸型、固体酸化物型、熔融炭酸塩型、アルカリ型などの種類がある。なかでも固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池に比べて、運転温度が低温で起動時間が短く、高出力が得やすい、小型軽量化が見込める、振動に強いなどの特徴を有し移動体の電力供給源に適している。

【0004】 燃料電池は、発電を担う反応の起こるアノードとカソードの電極と、アノードとカソード間のイオン伝導体となる電解質とがそれぞれの間でセパレータで挟まれたセルをユニットとして構成されている。電極は、ガス拡散の促進と集（給）電を行う電極基材（集電体とも云う）と、実際に電気化学反応場となる電極触媒層とから構成されている。たとえば固体高分子型燃料電池のアノード電極では、燃料ガスが触媒表面で反応してプロトンと電子を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは電解質のプロトン交換膜へと伝導する。このため、アノード電極には、ガス拡散性、電子伝導性、イオン伝導性が良好なことが要求される。一方、カソード電極では、酸化ガスが触媒層表面で、電解質から伝導してきたプロトンと、電極基材から伝導してきた電子とが反応して水を生成する。このため、ガス拡散性、電子伝導性、イオン伝導性ととも、生成した水を効率よく排出することも必要となる。

【0005】 このような要求を満たすために、これまで電極触媒層にはさまざまな検討が加えられてきた。ガス拡散性を向上させた例として、特開平8-88007号公報、特開平7-183035号公報、特開平6-203852号公報、特開平8-213027号公報、特開平6-236762号公報、特開平6-203840号公報などに記載の技術があり、プロトン伝導性を向上させた例として、特開平4-329264号公報、特開平

4

7-296818号公報、特開平7-254420号公報、特開平6-251779号公報、特開平9-245802号公報に記載の技術などがこれまで報告されている。

【0006】 これらの公報には、ガス拡散性向上を目的として多孔化触媒層にするために、触媒担持カーボンやポリマ（プロトン伝導性向上のためにはプロトン交換樹脂を用い、生成水の排出色向上のためにはPTFE：ポリテトラフルオロエチレンを用いる）の粒径を大きくした例や、プロトン伝導性向上を目的として、触媒担持カーボンとプロトン交換樹脂を混ぜて触媒層を作成した出願例、触媒層にプロトン交換樹脂を塗布した後にプロトン交換膜と接合した例などが、記載されている。

【0007】 また、電極基材（集電体）の従来技術としては、特開平6-20710号公報、特開平7-326362号公報、あるいは、特開平7-220735号公報のものが提案されている。これらに開示された集電体は、短い長さの炭素繊維が炭素で結着されてなる多孔質炭素板からなる。

【0008】 この多孔質炭素板からなる集電体の製造工程は、炭素繊維またはその前駆体繊維からなる短繊維の集合体が形成される工程、この短繊維の集合体に樹脂が付着される工程、および、この樹脂が付着された短繊維の集合体が焼成される工程からなる。

【0009】 この製造工程により製造された集電体は、密度が低い。そのため、電極製造時に受ける加圧や電池に組んだときに受ける加圧により、集電体の結着炭素が壊れやすいという問題を有している。更に、この製造工程は、安価な集電体を製造するには、製造コストが高いという問題を有している。

【0010】 製造コストの問題を解決する方法として、特開平7-105957号公報、あるいは、特開平8-7897号公報に、短い長さの炭素繊維から作られた紙状の炭素繊維集合体を、集電体を形成する素材として用いることが提案されている。しかし、この集電体は、厚さ方向の電気抵抗が高くなると云う欠点を有する。

【0011】 厚さ方向の電気抵抗を改善する方法として、W09827606号公報に、不織布状の微細集合体に、導電性フィラーを添加する方法が提案され、このフィラーとして、カーボンブラック、黒鉛、あるいは、炭化ホウ素の粒子が好ましく用いられることが開示されている。しかし、カーボンブラック粒子は、粒子径が非常に小さいため、脱落や流出により、微細集合体からの離脱現象を起こし易い。この離脱を防止するために、カーボンブラック粒子を結着する材料を多く加えた場合、電気抵抗が高くなる。黒鉛粒子や炭化ホウ素粒子は、粒子が硬いため、微細集合体が加圧されたときに、微細集合体からの離脱現象を起こし易い。更に、粒子と微細間の接触面積も少なく、電気抵抗が高くなるという問題がある。

(4)

特開2000-353528

5

6

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、燃料電池用の電極には、電極触媒層、電極基材（集電体）ともに下記のような課題がある。

【0013】電極触媒層においては、ガス拡散性、電子伝導性、プロトン伝導性、水の排出が良好なことが要求されている。ガス拡散性を良好にするためには空隙を大きくすること、つまり粗な構造であることが必要である。それに対して、電子伝導性を良好にするためには触媒層中の導電剤カーボン間の接触抵抗を下げることで、つまり密な構造が必要となる。プロトン伝導性についても、触媒層に加えるプロトン伝導物質（プロトン交換樹脂）が連続的につながった構造、つまり密な構造が必要となる。一方、カソードでの生成水の排出には水が抜ける空隙を大きくすること、つまり粗な構造が必要である。

【0014】このように電極触媒層に求められる構造は、ガス拡散性や水の排出には粗な構造が求められ、電子伝導性やプロトン伝導性には密な構造が求められるという二律背反となっている。このため、従来の触媒層においては、ガス拡散あるいは水の排出と電子伝導あるいはプロトン伝導との両立は充分とはいえなかった。

【0015】また、燃料電池は移動体の電力供給源として期待されているが、自動車などの大重量には大幅なコストダウンが必要である。特に電極触媒層中の触媒粒子においては、貴金属が用いられるため非常に高価格であり、この触媒量を低減させることが強く求められている。電極触媒層中の触媒量を低減させると、触媒粒子へのガスの到達率が低下するために燃料電池性能も低下してしまう。このため、触媒量を低減させても燃料電池性能を低下させないためには、これまでより一層の良好なガス拡散性が電極触媒層には求められる。

【0016】さらに、電極基材（集電体）には、集電機能に対する低電気抵抗、電極反応に関与する物質の拡散・透過機能が良好な多孔性が要求される。これらに加え、集電体の製造工程や、集電体が電池に装着されるまでの工程において、損傷を受け難い、すなわち、ハンドリング性が良好であることが要求されている。更には、そのような集電体が、安価に製造出来ることが望まれている。

【0017】本発明は、上記課題を解決し、高性能で安価な電極触媒層およびその製造方法並びに電極触媒層を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明において、上記課題を解決するために下記構成を有する。

【0019】すなわち、本発明の電極触媒層は、少なくとも触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元網目微多孔質構造であることを特徴とする。

【0020】また、本発明の電極触媒層の製造方法は、少なくとも均一に分散された触媒粒子を含むポリマ溶液からなる触媒-ポリマ溶液組成物を基材に塗布した後、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固と溶媒抽出とを同時に行うことを特徴とする。

【0021】また、本発明の電極は、少なくとも、触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造を有していることを特徴とする上記電極触媒層と電極基材とから成ることを特徴とする。

【0022】また、本発明の電気化学装置、燃料電池は上記電極触媒層が適用されてなることを特徴とする。

【0023】さらに、本発明の移動体は、上記燃料電池を電力供給源としてなることを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0025】本発明の電極触媒層は、少なくとも触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元方向に網目状の微多孔質構造（以下、単に三次元網目微多孔質構造という）を有していることを特徴とする。以下、その内容を詳細に説明する。

【0026】従来、ポリマのみを湿式凝固する例はあるが、発明者らは鋭意検討の結果、触媒担持カーボンなどの触媒粒子を分散させたポリマ溶液組成物を湿式凝固することで得られる触媒-ポリマ複合体の三次元網目微多孔質構造が、優れた燃料電池性能を発現する電極触媒層となることを見いだしたものである。すなわち、本発明における触媒-ポリマ複合体は、触媒粒子を含んだポリマ複合体であって、この複合体が三次元網目微多孔質構造となっていることが特徴である。なお、「三次元網目微多孔質構造」とは、触媒-ポリマ複合体が立体的に繋がった三次元状の網目構造をしている状態をいう。

【0027】本発明における触媒-ポリマ複合体の三次元網目微多孔質構造は、その微多孔径が0.05～5μmであることが特徴である。好ましくは、0.1～1μmである。微多孔径は、走査型電子顕微鏡（SEM）などで、表面を撮影した写真から、20個以上好ましくは100個以上の平均から求めることができ、通常は100個で測定できる。湿式凝固法によって製造された場合の本発明の微多孔質構造の触媒層は、微多孔径の分布が広いのでできるだけ多くの孔径の平均をとることが好ましい。

【0028】三次元網目微多孔質構造の空孔率は、10～95%であることが好ましい。より好ましくは50～90%である。空孔率は、触媒層全体積から触媒-ポリマ複合体の占める体積を減じたものを触媒層全体積で除した百分率（%）である。触媒層は、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材に塗布した後湿式凝固を行

(5)

特開2000-353528

7

うが、触媒層を単独で空孔率を求めることが困難な場合には、電極基材、プロトン交換膜、それ以外の基材の空孔率を予め求めておき、これら基材と触媒層とを含む空孔率を求めた後に、触媒層単独での空孔率を求めることも可能である。

【0029】電極触媒層は、空孔率が大きくガス拡散性や生成水の排出が良好であり、かつ電子導性やプロトン伝導性も良好である。従来の多孔化では、触媒粒子径や添加ポリマの粒子径を増大させたり、造孔剤を用いて空孔を形成するなどが行われているが、このような多孔化方式では触媒担持カーボン間やプロトン交換樹脂間の接触抵抗が電極触媒層に比べて大きくなってしまふ。それに対して、本発明の湿式凝固法による三次元網目微多孔質構造では、触媒担持カーボンを含んだポリマ複合体が三次元網目状になっているので、このポリマ複合体を電子やプロトンが伝導しやすく、さらに微多孔質構造のためガス拡散性や生成水の排出も良好な構造となっている。

【0030】触媒-ポリマ複合体の触媒担持カーボンに含まれる触媒は特に限定されるものではないが、プロトン化反応の効率の点から白金、金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、これらの貴金属触媒の合金、混合物など、2種以上の元素が含まれていても構わない。

【0031】触媒-ポリマ複合体の触媒担持カーボンに含まれるカーボンは特に限定されるものではないが、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックが、電子導性と比表面積の大きさから好ましいものである。オイルファーネスブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。特に、キャボット社製のバルカンXC-72が好ましく用いられる。

【0032】触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマとしては、特に限定されるものではないが、触媒粒子を良く分散し、燃料電池内の酸化-還元雰囲気で劣化しないポリマが好ましい。このようなポリマとしては、フッ素原子を含むポリマが挙げられ、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリヘキサフルオロプロピレン(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル(PFA)など、あるいはこれらの共重合体、これらモノマ単位とエチレンやスチレンなどの他のモノマとの共重合体、さらには、ブレンドなども用いることができる。

【0033】この中でも、ポリフッ化ビニリデン(PV

8

DF)やヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体は、非プロトン性極性溶媒を用い、プロトン性極性溶媒などを凝固溶媒とする湿式凝固法により、本発明の三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体が得られる点で、特に好ましいポリマである。これらポリマの溶媒としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルイミダゾリジノン(DMI)などが挙げられ、凝固溶媒としては水や、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール類などのほか、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、芳香族系あるいはハロゲン系の種々の有機溶剤が用いられる。

【0034】本発明の触媒-ポリマ複合体のポリマとしては、触媒層内のプロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマも好ましいものである。このようなポリマに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマも、特に限定されることなく選ばれるが、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマが好ましく用いられる。たとえば、DuPont社製のNafionなども好ましいものである。また、プロトン交換基を有する上述のフッ素原子を含むポリマや、エチレンやスチレンなどの他のポリマ、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。

【0035】Nafionのポリマ溶液は、市販のNafion膜を非プロトン性極性溶媒に溶かしても良いし、Aldrich社製の水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒のNafion溶液あるいはこのNafion溶液を溶媒置換したものを用いても良い。この場合、湿式凝固の際の凝固溶媒は、Nafion溶液の溶媒により適宜決められるべきものであるが、Nafion溶液の溶媒が非プロトン性極性溶媒である場合には、凝固溶媒としては水やアルコール類、エステル類のほか、種々の有機溶媒などが好ましく、水-メタノール-イソプロパノール混合溶媒などの場合には、酢酸ブチルなどのエステル類、種々の有機溶媒が好ましく用いられる。

【0036】触媒-ポリマ複合体に用いられるポリマは、上記のフッ素原子を含むポリマやプロトン交換膜を含むポリマを共重合あるいはブレンドして用いることも好ましいものである。特にポリフッ化ビニリデン、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)共重合体などと、プロトン交換基にフルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖を有するNafionなどのポリマを、ブレンドすることは高極性能の点から好ましいものである。

【0037】触媒-ポリマ複合体の主たる成分は触媒担持カーボンとポリマであり、それらの比率は必要とされ

9

る電極特性に応じて適宜決められるべきもので特に限定されるものではないが、触媒担持カーボン/ポリマの重量比率で5/95~95/5が好ましく用いられる。特に固体高分子型燃料電池用電極触媒層として用いる場合には、触媒担持カーボン/ポリマ重量比率で40/60~85/15が好ましいものである。

【0038】触媒-ポリマ複合体には、触媒担持カーボンに担持している前述のカーボンのほか、電子電導性向上のために種々の導電剤を添加することも好ましい実施態様となる。このような導電剤としては、前述の触媒担持カーボンに用いられるカーボンと同種のカーボンブラックに加えて、種々の黒鉛質や炭素質の炭素材、あるいは金属や半金属が挙げられるが特に限定されるものではない。このような炭素材としては、前述のカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などがある。これらの炭素材の形態としては、粒子状のほか繊維状も用いることができる。また、これら炭素材を後処理加工した炭素材も用いることが可能である。これら導電材の添加量

としては、触媒-ポリマ複合体に対する重量比率として1~80%が好ましく、5~50%がさらに好ましい。【0039】三次元網目微多孔質構造を有する触媒-ポリマ複合体の製造方法としては、湿式凝固法によるものが好ましい。この湿式凝固法は、触媒-ポリマ溶液組成物を塗布した後に、この塗布層をポリマに対する凝固溶媒と接触させて、触媒-ポリマ溶液組成物の凝固析出と溶媒抽出とが同時に行なわれる。

【0040】この触媒-ポリマ溶液組成物は、ポリマ溶液中に触媒担持カーボンが均一に分散したものである。触媒担持カーボンとポリマは前述のものが好ましく用いられる。ポリマを溶かす溶媒については、用いられるポリマに応じて適宜決められるべきもので、特に限定されるものではない。ポリマ溶液は触媒担持カーボンを良く分散していることが重要である。分散状態が悪い場合には、湿式凝固の際に、触媒担持カーボンとポリマとが複合体を形成することができず、ポリマのみが三次元網目微多孔質構造を有することになり、本発明の特徴とは異なる実施態様となる。

【0041】塗布方法については、触媒-ポリマ溶液組成物の粘度や固形分などに応じた塗布方法が選択され、特に限定されるべきものではないが、ナイフコーター、バーコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどの一般的な塗布方法が用いられる。

【0042】一方、ポリマを湿式凝固させる凝固溶媒についても特に限定されるものではないが、用いられるポリマを凝固析出しやすく、かつポリマ溶液の溶媒と相溶性がある溶媒が好ましい。湿式凝固が実際に行われる凝固溶媒との接触方法についても、特に限定されるもので

(5)

特開2000-353528

10

はないが、凝固溶媒に基材ごと浸漬する、塗布層のみを凝固溶媒の液面に接触させる、凝固溶媒を塗布層にシャワーリングあるいはスプレーする、など特に限定されるものではない。

【0043】この触媒-ポリマ溶液組成物が塗布される基材については、電極基材や固体電解質の何れにおいても塗布、その後に湿式凝固を行うことが可能である。また、電極基材や固体電解質以外の基材に塗布し、その後に湿式凝固を行い、三次元網目微多孔質構造を作成した後に、この触媒層を電極基材や固体電解質に転写あるいは挟持させても良い。この場合の基材としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のシート、あるいは表面をフッ素やシリコン系の撥型剤処理したガラス板や金属板なども用いられる。

【0044】触媒-ポリマ複合体が形成される電極基材としては、燃料電池に一般に用いられる電極基材が特に限定されることなく用いられる。たとえば、導電性無機物質を主たる構成材とする多孔質導電シートなどが挙げられ、この導電性無機物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。導電性無機物質の形態は繊維状あるいは粒子状など特に限定されない。なかでも、東レ製カーボンペーパーTGPシリーズ、SOシリーズ、E-TEK社製カーボンクロスなどが好ましく用いられる。

【0045】本発明の電極基材は、厚み方向に2.9MPaの一様な面圧を加えたときの厚みが0.02~0.3mmであるのが好ましい。より好ましくは0.04~0.2mmである。0.02mmより薄いと電極基材が触媒層に埋没し、面方向への拡散・透過性が低くなってくる。0.3mmよりも厚いと厚み方向の電気抵抗が増えてくる。なお、厚みは、電極基材を均一な厚みで平滑な表面を有する2枚のガラス状炭素板で挟み、2.9MPaの一様な面圧で加圧し、電極基材を挟まないときと挟んだときの上下の圧子の間隔の差から求める。圧子の間隔の測定においては、圧子の中心点を挟む両端で微小変位検出装置により圧子の間隔を測定し、両端の間隔の平均値として圧子の間隔を算出する。一様な面圧とするために、一方の圧子は球座で受けて上下の圧子の加圧面のなす角度を可変にする。

【0046】厚み方向に2.9MPaの一様な面圧を加えたとき上記の厚みとなる電極基材に含まれる炭素繊維紙の13kPaの面圧で測定した厚みは0.1~2.0mmが好ましく、0.2~1.2mmがより好ましい。2mmを超えると炭素繊維紙が高高になり、炭素短繊維が厚み方向を向いたり、炭素繊維紙の強度が弱くなる。0.1mm未満の厚みにするためには、多量の高分子物質によって炭素短繊維の結着を強固に行う必要がでてくる。

(7)

特開2000-353528

11

【0047】電極基材の目付としては10~220g/m²であるのが好ましい。より好ましくは20~120g/m²である。10g/m²未満では電極基材の強度が低くなる。また、高分子電解質膜、触媒層、電極基材の一体化時や電池に組んだときに電極基材が薄くなり触媒層に埋没して面方向への拡散・透過効果が不十分になる。220g/m²を超えると電池に組んだ時に電極基材が厚くなり抵抗が大きくなる。

【0048】本発明の電極基材は、厚み方向に2.9MPaの一定面圧を加えたときの密度が0.3~0.8g/cm³であるのが好ましい。より好ましいのは0.35~0.7g/cm³であり、さらに好ましいのは0.4~0.6g/cm³である。厚み方向に2.9MPaの一定面圧を加えたときの電極基材の密度は、電極基材の目付と厚み方向に2.9MPaの一定面圧を加えたときの電極基材の厚みから計算によって求める。

【0049】本発明の電極基材においては、拡散・透過性を高くするためには気孔率を高くする必要があるが、厚み方向に2.9MPaの一定面圧を加えたときの密度が0.8g/cm³よりも大きくなると気孔率が下がり、拡散・透過性が不十分になる。また、0.3g/cm³よりも小さいと、厚み方向の抵抗値が大きくなる。

【0050】電極基材は、厚み方向への面圧による加圧を行わない状態で、厚み方向に14cm/secの空気を透過させたときの圧力損失が、98Pa(10mmAq)以下であるのが電極基材のガス拡散性の点で好ましい。より好ましいのは29Pa(3mmAq)以下であり、さらに好ましいのは9.8Pa(1mmAq)以下である。

【0051】多孔質導電シートの引っ張り強さは、0.49N/10mm幅以上が好ましく、1.96N/10mm幅以上がより好ましく、4.9N/10mm幅以上が更に好ましい。引っ張り強さが低いと、シートが燃料電池気体とされる高次加工において、シートが破損する可能性が増すという問題がある。

【0052】電極基材には、上記の電極基材外にも、実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された炭素短繊維を高分子物質で結着してなる炭素繊維紙を含み、炭素短繊維の長さが、少なくとも3mmで、かつ、炭素繊維紙の厚みの少なくとも5倍である多孔質導電シートを用いることもできる。ここで、炭素繊維紙の厚みはJIS P8118に準じて測定する。測定時の面圧は13kPaとする。炭素短繊維が実質的に二次元平面内において配向されているということの意味は、炭素短繊維がおおむね一つの面を形成するように揃っているという意味である。このことにより炭素短繊維による対極との短絡や炭素短繊維の折損を防止することができる。

【0053】炭素繊維紙において、炭素短繊維を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させる方法

12

としては、液体の媒体中に炭素短繊維を分散させて抄造する湿式法や、空気中で炭素短繊維を分散させて降り積もらせる乾式法がある。炭素短繊維を確実に実質的に二次元平面内において配向させるため、また、炭素繊維紙の強度を高くするためには、湿式法が好ましい。

【0054】また、炭素短繊維を高分子物質で結着することにより、圧縮や引張りに強くなり、炭素繊維紙の強度、ハンドリング性を高め、炭素短繊維が炭素繊維紙から外れたり、炭素繊維紙の厚み方向を向くのを防止できる。

【0055】高分子物質を結着させる方法としては、炭素短繊維を実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるときに繊維状、粒状、液状の高分子物質を混合する方法と、炭素短繊維が実質的に二次元平面内において無作為な方向に配向された集合体に繊維状、液状の高分子物質を付着させる方法等がある。液状の概念には、エマルジョン、ディスパーションやラテックス等、液体中に高分子物質の微粒子が分散して実質的に液体として取り扱うことができるものも含まれる。

【0056】炭素短繊維の結着を強くしたり、炭素繊維紙、ひいては気体の電気抵抗を低くしたりするためには、炭素短繊維を結着する高分子物質は繊維状、エマルジョン、ディスパーション、ラテックスであるのが好ましい。繊維状の高分子物質の場合、含有率を低くするため、フィラメント糸を使用することが好ましい。

【0057】炭素短繊維を結着する高分子物質としては、炭素またはケイ素を主鎖に持つ高分子物質が好ましく、たとえば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル(酢ビ)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂のほか、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体(SBR)、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体(NBR)等のエラストマー、ゴム、セルロース、パルプ等を用いることができる。フッ素樹脂等の撥水性の樹脂を用い、炭素短繊維の結着と同時に炭素繊維紙の撥水化処理を行ってもよい。

【0058】電極基材の加圧時の壊れにくさのためには、炭素短繊維を結着する高分子物質は軟らかいほうがよく、繊維状または粒状の形態で用いる場合には、高分子物質は、熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴム、セルロース、パルプなどの柔らかい高分子物質が電極基材の加圧時の壊れにくさのために好ましい。また、液状の形態で用いる場合には、高分子物質は、熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴムや、熱可塑性樹脂、エラストマー、ゴム等の軟質材料で変性した熱硬化性樹脂が好ましく、熱可

13

塑性樹脂、エラストマー、ゴムが電極基材の加圧時の壊れにくさのためにより好ましい。

【0059】高分子物質は、23℃における圧縮弾性率が4,000MPa以下であることが好ましく、2,000MPa以下であるのがより好ましく、1,000MPa以下であるのがさらに好ましい。圧縮弾性率の低い高分子物質は結着部にかかる応力を緩和して結着を外れにくくし、また、炭素短繊維にかかる応力を緩和して炭素短繊維を折れにくくするためである。

【0060】後述の炭素繊維紙の集電体への加工時や一体化時に水を使用する場合には、炭素短繊維を結着する高分子物質が水に溶解して結着が外れるのを防ぐために、非水溶性の高分子物質を使用することが好ましい。非水溶性の高分子物質としては、例えば、酢酸ビニル、PET、PP、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、SBR、NBR等がある。また、水溶性高分子物質としてはPVAが使用できる。その場合、他の高分子物質と混合したり、共重合物として用いたりすることができるが、PVAは、ケン化度の高いものを使用することが好ましい。ケン化度は85mol%以上が水に溶けやすいという点で好ましく、95mol%以上がより好ましい。

【0061】固体高分子型燃料電池は、カソード（空気極、酸素極）において、電極反応生成物としての水や、電解質を透過した水が発生する。また、アノード（燃料極）においては、高分子電解質膜の乾燥防止のために燃料を加湿して供給する。これらの水の結露と滞留、水による高分子物質の膨潤が電極反応物を供給する際の妨げになるので、高分子物質の吸水率は低いほうがよい。好ましくは20%以下、より好ましくは7%以下である。

【0062】電極基材における高分子物質の含有率は、0.1～30重量%の範囲にあるのが好ましい。炭素繊維紙の電気抵抗を低くするためには、高分子物質の含有率は少ないほうがよいが、0.1重量%未満ではハンドリングに耐える強度が不足し、炭素短繊維の脱落も多くなる。逆に、30重量%を超えると炭素繊維紙の電気抵抗が増えてくるという問題が生じる。より好ましくは、1～20重量%の範囲である。

【0063】炭素繊維紙は、そのまま電極基材として用いる場合と、さらに後処理して用いる場合とがある。後処理の例としては、水の滞留によるガス拡散・透過性の低下を防ぐために行う脱水処理、水の排出路を形成するための部分的掘水、親水処理や、抵抗を下げるために行われる炭素質粉末の添加等がある。

【0064】炭素繊維紙の強度、ハンドリング性を高くしたり、炭素短繊維を實質的に二次元平面内において配向させるために、炭素短繊維の長さは3mm以上、好ましくは4.5mm以上、さらに好ましくは6mm以上とする。3mm未満では、強度、ハンドリング性を保つのが難しくなる。

(8)

特開2000-353528

14

【0065】また、炭素短繊維を實質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるために、炭素短繊維の長さは炭素繊維紙の厚みの5倍以上、好ましくは8倍以上、さらに好ましくは12倍以上とする。5倍未満では、二次元への配向の確保が難しくなる。

【0066】炭素短繊維の長さの上限は、實質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるためには30mm以下が好ましく、15mm以下がより好ましく、8mm以下がさらに好ましい。炭素短繊維が長すぎると分散不良を発生しやすく、多数の炭素短繊維が束状のまま残る場合がある。その場合、束状の部分は空隙率が低く、加圧時の厚みが厚くなるために加圧時に高い圧力がかかり、炭素繊維紙の破壊や、高分子電解質膜や触媒層の局所的な薄層化等の問題が起こりやすくなる。

【0067】また、炭素短繊維の形態は、炭素短繊維による対局との短絡をより完全に防止できるため、直線状であるのが好ましい。ここで、直線状の炭素短繊維とは、炭素短繊維を曲げる外力を取り除いた状態で炭素短繊維の長さ方向にある長さL(mm)をとったときに、長さLに対する直線性からのずれΔ(mm)を測定し、 Δ/L がおおむね0.1以下であるものをいう。一方、非直線状の炭素短繊維は、實質的に二次元平面内において無作為な方向に配向させるときに三次元方向を向きやすいという欠点がある。

【0068】一般に、電極基材は、高分子電解質膜、触媒層、電極基材の一体化時や電池として使用する際に厚み方向に加圧され、壊れることがある。また、電池として使用するときには添付セパレータと向かい合った状態で厚み方向に加圧されるため、添付セパレータの山と向かい合う部分に大きな圧力がかかるのに加えて、山と谷の境と向かい合う部分が壊れやすい。電極基材が壊れると、折れた炭素短繊維の脱落、電極基材の強度低下、面方向の電気抵抗増大等が起こり、電池として使用できなくなることがある。

【0069】上記のことから、電極基材として用いることができる本発明の多孔質導電性シートは、厚み方向に2.9MPaの一定面圧を2分間加え、その面圧を解除した後の重量減少率が3%以下であるのが好ましい。重量減少率が3%より高い電極基材は面圧解除後弱くなっており、ハンドリングで壊れやすいという問題があるからである。これにより、加圧時に壊れにくく、電極基材の破壊により燃料電池が使用できなくなるのを防止できる。

【0070】好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。

【0071】なお、重量減少率の測定は、以下のようにして行う。まず、電極基材を直径4.6mmの円形にカットし、重量を測定する。次に、その電極基材よりも大きく、平滑表面を有する2枚のガラス状炭素板でカットした電極基材を挟み、電極基材の面積当たり2.9MPa

(9)

特開2000-353528

15

の圧力になるよう加圧し、2分保つ。圧力を取り除いて電極基材を取り出し、その面方向を垂直方向に向けて30mmの高さから落下させる。この落下を10回行った後に重量を測定し、重量減少率を算出する。

【0072】炭素短繊維の折損を防止し、重量減少率を3%以下とするために、使用する炭素短繊維は、炭素連続繊維をカットしたものが好ましく、熱処理時に張力をかけたものがより好ましく、熱処理時に延伸したものがさらに好ましい。

【0073】炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが例示される。なかでも、PAN系炭素繊維が好ましい。PAN系炭素繊維はピッチ系炭素繊維にくらべて圧縮強さ、引張破断伸び度が大きく、折れにくい。このことは、炭素繊維を構成する炭素の結晶化の相異によると考えられる。折れにくい炭素繊維を得るためには、炭素繊維の熱処理温度は、2,500℃以下が好ましく、2,000℃がより好ましい。

【0074】本発明の電極基材中に用いられる炭素短繊維は、直径D(μm)と、引張強さσ(MPa)と、引張弾性率E(MPa)との関係が次式を満足しているのがよい。そのような炭素短繊維からなる炭素繊維紙を含む電極基材は、壊れにくいためである。すなわち、炭素短繊維の直径が細く、引張強さが強く、引張弾性率が低いほうが炭素短繊維は折れにくく、加圧時に電極基材が壊れにくくなる。

【0075】 $\sigma / (E \times D) \geq 0.5 \times 10^{-3}$

ここで、炭素繊維の引張強さ、引張弾性率はJIS R 7601に進じて測定する。扁平な断面の炭素繊維の場合、長径と短径の平均値を直径とする。種類の異なる炭素短繊維が混合されている場合、D、σ、Eについてそれぞれ重量平均した値を用いる。好ましくは $\sigma / (E \times D) \geq 1.1 \times 10^{-3}$ であり、より好ましくは $\sigma / (E \times D) \geq 2.4 \times 10^{-3}$ である。

【0076】炭素短繊維の引張破断伸び度は電極基材の強度のため、0.7%以上であるのが好ましく、より好ましくは1.2%以上であり、さらに好ましくは1.8%以上である。引張破断伸び度は引張強さ(σ)を引張弾性率(E)で除した値である。

【0077】また、炭素短繊維の折損は様々な状況で発生するため、炭素短繊維の引張強さは500MPa以上であるのが好ましく、1,000MPa以上であるのがより好ましく、2,000MPa以上であるのがさらに好ましい。

【0078】電極基材に用いられる炭素短繊維の直径は、20μm以下であるのが好ましい。より好ましいのは12μm以下、さらに好ましいのは8μm以下である。電極基材に含まれる炭素繊維紙の表面には、炭素短繊維の直径の5~10倍の直径の空隙が観察される。炭

16

素短繊維の一体化時に電極基材表面の炭素短繊維と空隙によって高分子電解質膜、触媒層、電極基材の面を凹凸化して電極反応を起こりやすくする。このため、炭素短繊維の直径は細いほうがよい。直径が20μmを超えると電極基材表面の空隙の半径が触媒層の厚みと同程度になり、触媒層内の触媒粒子と電極基材中の炭素短繊維の間の電子の流れる距離が長くなり、燃料電池としての性能が低下するという問題が生じる。また、炭素短繊維は細いほど厚み方向の加圧時に折れにくい。直径の異なる炭素短繊維が混合されている場合は、重量平均によって直径を求める。一方、炭素短繊維の直径が細くなりすぎると、一体化時に触媒層の電極基材への浸入が起こりやすくなるため、炭素短繊維の直径は2μm以上であるのが好ましい。

【0079】電極基材に用いられる炭素短繊維の体積抵抗率は電極基材の低抵抗化のため200Ω・m以下が好ましく、50Ω・m以下がより好ましく、15Ω・m以下がさらに好ましい。炭素短繊維の体積抵抗率の測定はJIS R 7601に進じて行う。定められた繊維長さが得られない場合、得られた繊維長さで測定を行う。

【0080】電極基材に用いられる炭素短繊維は、X線光電子分光分析法による表面の酸素原子と炭素原子との原子数比(酸素原子数/炭素原子数)が0.35以下、好ましくは0.20以下、さらに好ましくは0.10以下であるものがよい。湿式抄紙法によって炭素繊維紙を得る場合、酸素原子と炭素原子との原子数比が高いと炭素短繊維の分散が難しくなって分散不良が増加するためである。0.35を超えると均一な炭素繊維紙を得ることが難しくなる。酸素原子と炭素原子との原子数比を低くするためには、炭素繊維の表面処理やサイジング剤の付与をやめたり、不活性または還元雰囲気中での熱処理によって表面の酸素原子を取り除く方法がある。

【0081】本発明に用いられる電極基材は、柔軟性を有する無機導電粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シートを用いてなることも好ましい。これにより構成成分の脱落が少ない、あるいは、機械的力が作用しても壊れ難く、電気抵抗が低く、かつ、安価な電極基材を提供するという目的が可能となる。特に、柔軟性を有する無機導電粒子として、膨張黒鉛粒子を用いることで上記目的が達成可能である。

【0082】ここで、膨張黒鉛粒子とは、黒鉛粒子が、硫酸、硝酸などにより層間化合物化された後、急速に加熱することにより膨張せしめられて得られる黒鉛粒子をいう。通常、膨張黒鉛粒子の結晶構造における層間距離は、原料黒鉛粒子のその約50~500倍である。

【0083】膨張黒鉛粒子は、それ自体、形状の変形性に富む。この性質は、柔軟性と云う言葉で表現される。この柔軟性は、膨張黒鉛粒子とそれに隣接する他の物体に対する膨張黒鉛粒子の形態的融和性により観察され

(10)

特開2000-353528

17

る。この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子同士が、少なくとも一部が互なり合った状態で加圧作用を受けると、加圧状態に応じて、互いに変形し、粒子同士が少なくとも部分的に接合することにより、観察される。また、この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子と、それらが気体透過性が確保される状態でシート状に配列せしめられる場合に用いられる補助材（例えば、カーボンブラックなどの従来用いられている柔軟性を有しない無機導電粒子、あるいは、炭素繊維などの従来用いられている無機導電繊維）とが、共に加圧された場合、膨張黒鉛粒子が、補助材の外形状に沿って、変形され、この補助材に接合されることにより、観察される。

【0084】本発明の電極基材に用いられる多孔質導電シートは、柔軟性を有する導電性微粒子に加えて、他の導電性粒子や導電性繊維を含むことも好ましい実施態様であるが、この導電性繊維と導電性粒子の双方が、無機材料からなることにより、耐熱性、耐酸化性、耐溶出性に優れた電極基材が得られる。

【0085】また、多孔質導電シートには、柔軟性を有しない無機導電性粒子、例えば、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末、金属粉末、セラミックス粉末などを含んでも良いが、無機導電性粒子の30重量%以上が柔軟性を有する無機導電性粒子であることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、70重量%以上が更に好ましい。

【0086】他に、本発明の電極基材に用いられる多孔質導電シートは、無機水性の高分子を含むことができる。特にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）などのフッ素樹脂が高い撥水性を有するため好ましく用いられる。

【0087】多孔質導電シートが燃料電池用電極基材（集電体）として用いられる場合は、撥水処理が必須であり、その際の撥水性の高分子は、無機導電繊維と無機導電粒子との接合効果ももたらす。このことは、シートの強度、電気抵抗の点から有用である。PTFE、FEP、PFAは、燃料電池集電体に求められる撥水性や耐酸化性が高く、PTFEは、更に電気抵抗が低い効果をもたらすために好ましい。

【0088】撥水性高分子の含有量は、シート全重量に対し、10～50重量%が好ましく、より好ましくは15～45重量%、更に好ましくは20～40重量%である。含有量が少ないと撥水性やシート強度が低くなり、含有量が多いと電気抵抗が高くなる。

【0089】多孔質導電シートの電気抵抗Rの測定は、次による。幅50mm、長さ200mm、厚み1.5mmの表面が平滑な平面を有するガラス状炭素板の片面に、幅50mm、長さ200mm、厚み0.1mmの銅

18

箔が貼着された試験電極板が、2枚用意される。2枚の試験電極板は、実質的に均一な間隔を保ち、ガラス状炭素板の面同士が対向して位置せしめられる。2枚の試験電極板のそれぞれの一端には、電流用の端子が、それぞれ他端には、電圧用の端子が、設けられている。直径46mmの円形に切り出されたシートが、前記間隔に挿入され、2枚の試験電極板の中央部に、載置される。載置されたシートに0.98MPaの圧力が作用するように、試験電極板が移動される。電流用の端子にて、2枚の試験電極板間に1Aの電流が流される。電圧用の端子にて、この時の電圧V（V）が測定される。測定された電圧Vの値が用いられ、次式により、抵抗R（ $m\Omega \cdot cm$ ）が求められる。

【0090】 $R = V \times 2.4 \times 2.4 \times \pi \times 1000$

ここで、 π は円周率である。

【0091】多孔質導電性シートの電気抵抗は、100 $m\Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましく、50 $m\Omega \cdot cm$ 以下であることがより好ましく、15 $m\Omega \cdot cm$ 以下であることが更に好ましい。撥水性のフッ素樹脂を含む多孔質導電シートの電気抵抗は、150 $m\Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましく、70 $m\Omega \cdot cm$ 以下であることがより好ましく、30 $m\Omega \cdot cm$ 以下であることが更に好ましい。

【0092】本発明の電極触媒層は、前述の電極基材と固体電解質層とを組み合わせてることにより膜-電極複合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）とすることも好ましい実施態様である。

【0093】固体電解質としては、通常の燃料電池に用いられる固体電解質であれば特に限定されるものではないが、プロトン交換膜が本発明の燃料電池性能を再現するうえで好ましく用いられる。プロトン交換膜のプロトン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基など特に限定されるものではない。

【0094】このプロトン交換膜は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの炭化水素系と、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成される共重合体のパーフルオロ系に大別され、燃料電池が用いられる用途や環境に応じて適宜選択されるべきものであるが、パーフルオロ系が燃料電池寿命の点から好ましいものである。また、部分的にフッ素原子置換した部分フッ素膜も好ましく用いられる。パーフルオロ膜では、DuPont社製Nafion、旭化成製Aciplex、旭硝子製Flemionなどが例示され、部分フッ素膜では、トリフルオロスチレンスルホン酸の重合体やポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基を導入したものなどがある。

【0095】プロトン交換膜は1層のポリマばかりでなく、2層以上のポリマの共重合体やブレンドポリマ、2層以上の膜を貼り合わせた複合膜、プロトン交換膜を不織布や多孔フィルムなどで補強した膜なども用いることができる。

19

【0096】膜-電極複合体の製造方法としては、特に限定されるものではない。触媒-ポリマ複合体からなる電極触媒層が電極基材上に作成されている場合には、この触媒層付き電極基材をプロトン交換膜などの電解質と接合するが、この接合条件についても触媒層あるいは電気化学装置の特性に応じて適宜決められるべきものである。また、触媒-ポリマ複合体からなる電極触媒層がプロトン交換膜などの固体電解質に作成されている場合には、この触媒層付き固体電解質を電極基材と接合するが、この接合条件についても触媒層あるいは電気化学装置の特性に応じて適宜決められるべきものである。

【0097】また、本発明の電極触媒層、および電極触媒層と電極基材とからなる電極、あるいは電極触媒層と電極基材と固体電解質膜からなる膜-電極複合体(MEA)は、種々の電気化学装置に適応することができる。なかでも燃料電池や水分解層が好ましく、さらに燃料電池のなかでも固体高分子型燃料電池に好適である。燃料電池には、水素を燃料とするものとメタノールなどの炭化水素を燃料とするものがあるが、特に限定されることがなく用いることができる。

【0098】さらに、本発明の電極触媒層を用いた燃料電池の用途としては、特に限定されることがなく考えられるが、固体高分子型燃料電池において有用な用途である移動体の電力供給源が好ましいものである。特に、乗用車、バス、トラックなどの自動車や船舶、鉄道なども好ましい移動体である。

【0099】

【実施例】以下、本発明の詳細につき実施例を用いて、各手順に従ってさらに説明する。

<実施例1>

(1) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; 50重量%)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

予め脱水処理(PTFEを40重量%含浸し焼結する)を行った電極基材(京レ製カーボンペーパーTGP-H-060)に、前記(1)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと酢酸ブチルに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(3) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.5 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は80%であった。図1がSEM観察写真を転写した模式図である。この触媒層付き電極基材とプロトン交換膜としてDuPont社製Nafion112を用いてMEAを作

(11)

特開2000-353528

20

成した。このMEAの燃料電池性能を電流-電圧(I-V)測定により行った。セル温度は 60°C 、ガス圧力は常圧において、限界電流(燃料電池端電圧が0Vになる時点の電流値)は、 2 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<比較例1>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例1と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様に電極基材に塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.5 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例1と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は、 0.8 A/cm^2 であり実施例1に比べて高出力特性は不良であった。

20 <実施例2>

(1) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液を用いて溶媒置換を行いN-メチルピロリドン(NMP)溶液とした。このNafion-NMP溶液にPVDF、触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; 50重量%)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

予め脱水処理(PTFEを40重量%含浸し焼結する)を行った電極基材(京レ製カーボンペーパーTGP-H-060)に、前記(1)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと水に含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(3) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.25 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.25 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は85%であった。この触媒層付き電極基材を実施例1と同様にMEA化し、燃料電池においてI-V測定を行った。セル温度 70°C 、ガス圧力 0.1 MPa において、限界電流は、 2.5 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<比較例2>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例2と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様に電極基材に塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

50

21

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.25 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.25 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例2と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は、 1.2 A/cm^2 であり実施例2に比べて高出力特性は不良であった。

<実施例3>

(1) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液を用いて溶媒置換を行いN-メチルピロリドン(NMP)溶液とした。このNafion-NMP溶液にPVDF、触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; $50 \text{ 重量}\%$)、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業製デンカブラック)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

予め脱水処理(PTFEを $40 \text{ 重量}\%$ 含浸し焼結する)を行った電極基材(東レ製カーボンペーパーTGP-H-060)に、前記(1)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごとメタノールに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(3) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 0.6 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.2 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.1 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.6 \mu\text{m}$ 、空孔率は 80% であった。この触媒層付き電極基材を実施例1と同様にMEA化し、燃料電池においてI-V測定を行った。セル温度 60°C 、ガス圧力高圧において、限界電流は、 2 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<比較例3>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例3と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様に電極基材に塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 0.6 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.2 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.1 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例2と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は、 0.6 A/cm^2 であり実施例3に比べて高出

(12)

特開2000-353528

22

力特性は不良であった。

<実施例4>

(1) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; $20 \text{ 重量}\%$)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

予め脱水処理(PTFEを $40 \text{ 重量}\%$ 含浸し焼結する)を行った電極基材(E-TEK社製カーボンクロス)に、前記(1)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと酢酸ブチルに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(3) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.5 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.5 \mu\text{m}$ 、空孔率は 80% であった。この触媒層付き電極基材を用いて実施例1と同様にMEA化し、燃料電池性能をI-V測定により行った。セル温度は 80°C 、ガス圧力は 0.2 MPa において、限界電流は、 3 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<比較例4>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例4と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様に電極基材に塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.5 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例1と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は、 1.5 A/cm^2 であり実施例1に比べて高出力特性は不良であった。

<実施例5>

(1) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液を用いて溶媒置換を行いN-メチルピロリドン(NMP)溶液とした。このNafion-NMP溶液にPVDF、触媒担持カーボン(触媒; Pt、カーボン; Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量; $50 \text{ 重量}\%$)、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業製デンカブラック)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)で調製した触媒-ポリマ組成物をDuPont社製Nafion117に塗布した。塗布直後に、これをプロトン

(13)

特開2000-353528

23

交換膜ごとメタノールに含浸後に乾燥して、プロトン交換膜上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(3) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 0.8 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.2 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.2 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は80%であった。この触媒層付きプロトン交換膜と、予め撥水处理(PTFEを40重量%含浸し焼結する)を行った電極基材(東レ製カーボンペーパーTGP-H-060)とを用いて、MEA化し、燃料電池においてI-V測定を行った。セル温度 60°C 、ガス圧力常圧において、限界電流は 1.8 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<比較例5>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例5と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様にプロトン交換膜に塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 0.8 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.2 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.2 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例5と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は 0.8 A/cm^2 であり実施例5に比べて高出力特性は不良であった。

<実施例6>

(1) 多孔質導電シートの作成

長さ 12 mm にカットしたPAN系炭素繊維(直径 $7\text{ }\mu\text{m}$)の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高分子物質であるPVAと酢ビの混合物からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、炭素微細紙を得た。使用した炭素繊維の体積固有抵抗 $20\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、引っ張り断断伸び 1.5% 、 $\sigma/(E\times D)$ ： 2.2×10^{-1} であった。結着高分子含有率は22%、炭素微細紙の目付は 30 g/m^2 、厚みは 0.4 mm であった。

【0100】この炭素微細紙からなる多孔質導電シートの 2.9 MPa 加圧時の厚みは 0.066 mm 、 2.9 MPa 加圧時の密度は 0.45 g/cm^3 、 2.9 MPa 加圧後の重量減少は 0.6% であった。

【0101】更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200°C 、30分の熱処理を受けた。熱処理後のシートに、PTFEディスパーション(ポリフロンPTFEディスパーション、ダイキン工業株式会社製)が含浸せし

24

められた。含浸後、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、シートから濾紙が外され、乾燥された。乾燥後のシートは、 12 kgf/cm^2 (1.2 MPa)に加圧されながら 370°C 、10分の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。使用されたPTFEディスパーションの濃度は、15%である。

(2) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒：Pt、カーボン；Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量：50重量%)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(3) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に、前記(2)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと酢酸ブチルに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(4) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.5 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は80%であった。この触媒層付き電極基材とプロトン交換膜としてDuPont社製Nafion112を用いてMEAを作成した。このMEAの燃料電池性能を電流-電圧(I-V)測定により行った。セル温度は 60°C 、ガス圧力は常圧において、限界電流(燃料電池端電圧が 0 V になる時点の電流値)は 2 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<実施例7>

(1) 多孔質導電シートの作成

長さ 12 mm にカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(PFパウダー4、東洋炭素(株)製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 $500\text{ }\mu\text{m}$)が、重量比で1:1に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスにより、線圧 490 N/cm (50 kg/cm)でプレスされ、多孔質導電シートが製造された。

【0102】更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200°C 、30分の熱処理を受けた。熱処理後のシートに、PTFEディスパーション(ポリフロンPTFEディスパーション、ダイキン工業株式会社製)が含浸せしめられた。含浸後、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、シートから濾紙が外され、乾燥された。乾燥後のシートは、 1.2 MPa (12 kgf

(14)

特開2000-353528

25

／ cm^2)に加圧されながら 370°C 、10分の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。使用されたPTEディスパージョンの濃度は、15%である。

(2) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン:Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量:50重量%)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(3) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)で作成した多孔質導電シート上に、前記(2)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと酢酸ブチルに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(4) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付着量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.5\mu\text{m}$ 、空孔率は80%であった。この触媒層付き電極基材とプロトン交換膜としてDuPont社製Nafion112を用いてMEAを作成した。このMEAの燃料電池性能を電流-電圧(I-V)測定により行った。セル温度は 60°C 、ガス圧力は高圧において、限界電流(燃料電池端電圧が0Vになる時点の電流値)は、 $2\text{A}/\text{cm}^2$ であり優れた高出力特性を示した。

<比較例6>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例7と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様に多孔質導電シートに塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付着量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界電流は、 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ であり実施例7に比べて高出力特性は不良であった。

<実施例8>

(1) 多孔質導電シートの作成

長さ12mmにカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末(東洋炭素(株)製、かさ密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 100 乃至 $200\mu\text{m}$)が、重量比で1:1に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液を用い、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その

26

後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。ロールプレスは、クリアランスが、 $220\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ に調整され、3回行われた。

【0103】更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200°C 、30分の熱処理を受け、FEPディスパージョン(ネオフロンFEPディスパージョン、ダイキン工業株式会社製)が含浸せしめられ、その後、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。次いで、シートから濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後のシートは、 14.7kPa ($0.15\text{kgf}/\text{cm}^2$)に加圧されながら 310°C 、3時間の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。

(2) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液を用いて溶媒置換を行いN-メチルピロリドン(NMP)溶液とした。このNafion-NMP溶液にPVDF、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン:Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量:50重量%)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(3) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)の多孔質導電シート上に、前記(2)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごと水に含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(4) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付着量 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 、PVDFの付着量 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しており、微多孔径は平均 $0.7\mu\text{m}$ 、空孔率は85%であった。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA化し、燃料電池においてI-V測定を行った。セル温度 70°C 、ガス圧力 0.1MPa において、限界電流は、 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ であり優れた高出力特性を示した。

<比較例7>

(1) 触媒-ポリマ組成物の塗布および乾燥

実施例8と同じ触媒-ポリマ組成物を用い、同様に多孔質導電シートに塗布した。これを湿式凝固を行うことなく、直ちに乾燥して従来方式の電極触媒層を作成した。

(2) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた従来方式の電極触媒層は、白金の付着量 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 、Nafionの付着量 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 、PVDFの付着量 $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔質構造を有しておらず、微多孔径は観察されなかった。この触媒層付き電極基材を実施例2と同様にMEA作成し、燃料電池においてI-V測定を行った。限界

27

電流は、 1.2 A/cm^2 であり実施例8に比べて高出力特性は不良であった。

<実施例9>

(1) 多孔質導電シートの作成

実施例7(1)と同様に多孔質導電シートを作成した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液を用いて溶媒置換を行いN-メチルピロリドン(NMP)溶液とした。このNafion-NMP溶液にPVDF、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量:50重量%)、導電剤としてアセチレンブラック(電気化学工業製デニカブラック)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(3) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)の多孔質導電シートに、前記(2)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを基材ごとメタノールに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(4) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 0.6 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.2 mg/cm^2 、PVDFの付着量 0.1 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔構造を有しており、微多孔径は平均 $0.6 \mu\text{m}$ 、空孔率は80%であった。この触媒層付き電極基材を実施例7と同様にMEA化し、燃料電池においてI-V測定を行った。セル温度 60°C 、ガス圧力高圧において、限界電流は 2 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

<実施例10>

(1) 実施例8(1)と同様に多孔質導電シートを作成した。

(2) 触媒-ポリマ組成物の調製

Aldrich社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン;Cabot社製VulcanXC-72、白金担持量:20重量%)を加え、良く攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。

(3) 触媒-ポリマ組成物の塗布および湿式凝固

前記(1)の多孔質導電シートに、前記(2)で調製した触媒-ポリマ組成物を塗布した。塗布直後に、これを

(15)

特開2000-353528

28

基材ごと酢酸ブチルに含浸後に乾燥して、電極基材上に湿式凝固法による触媒-ポリマ複合体から成る電極触媒層を作成した。

(4) 触媒-ポリマ複合体の評価

得られた触媒層は、白金の付着量 1 mg/cm^2 、Nafionの付着量 0.5 mg/cm^2 であった。この触媒層をSEM観察すると、触媒-ポリマ複合体が三次元網目微多孔構造を有しており、微多孔径は平均 $0.5 \mu\text{m}$ 、空孔率は80%であった。この触媒層付き電極基材を用いて実施例7と同様にMEA化し、燃料電池性能をI-V測定により行った。セル温度は 80°C 、ガス圧力は 0.2 MPa において、限界電流は 3 A/cm^2 であり優れた高出力特性を示した。

[0104]

【発明の効果】請求項1～9に係る本発明の電極触媒層は、少なくとも触媒担持カーボン粒子と1種以上のポリマとを含む触媒-ポリマ複合体が、三次元網目微多孔構造を有していることを特徴とするので、ガス拡散性、電子導性、プロトン伝導性、水の排出が良好であるという優れた効果を有する。特に固体高分子型燃料電池電極触媒層に用いた場合、ガス透過性が良好でありかつ電子導性が良好になるので、優れた燃料電池性能を発現できる上に、触媒量の低減が期待でき安価な燃料電池を提供することが可能となる。

【0105】請求項10～12に係る本発明の電極触媒層の製造方法は、触媒-ポリマ溶液組成物を湿式凝固法により作成することにより空孔率が高くガス透過性と排水性に優れた電極触媒層を製造することが可能となる。

【0106】請求項13～26に係る本発明の電極および膜-電極複合体(MEA)は、上記特性を有する電極触媒層とガス透過性と排水性に優れた安価な電極基材を用いているため、高出力特性に優れた安価であるという優れた効果を有する。

【0107】さらに、本発明の移動体は上記電極あるいはMEAを適用したため、高性能で安価であるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

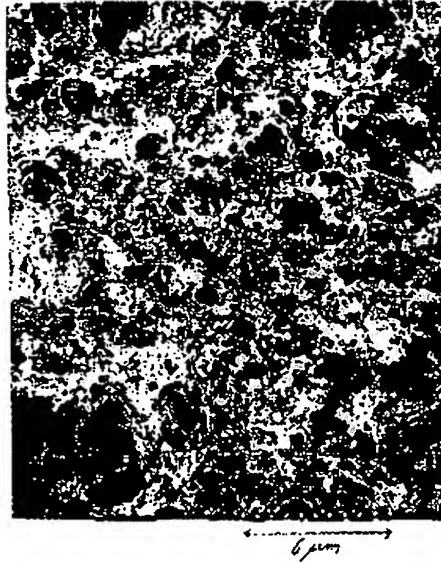
【図1】実施例1で得られた電極触媒層のSEM写真を転写した図。

40

(16)

特開2000-353528

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F i	コード (参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M 4/88	C
	4/96	4/96	T
	8/10	8/10	B
// H 0 1 M	4/90	4/90	B

(17)

特開2000-353528

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B
 BA08C BC33A BC33B BC33C
 BC70A BC70B BC70C BC72A
 BC72B BC72C BC74A BC74B
 BC74C BC75A BC75B BC75C
 BE07A BE07B BE07C BE34A
 BE34B BE34C CC32 EA03X
 EA03Y EA07 EB01 EB11
 EC16X EC17X F823
 4K011 AA12 AA23 AA31
 5H018 AA06 AS01 BB00 BB01 BB03
 BB05 BB08 BB16 DD06 DD08
 EE03 EE06 EE08 EE11 EE19
 HH00 HH01 HH03 HH04 HH05
 HH06
 5H026 AA06 BB01 BB02 BB03 BB04
 CX03 CX05 EE02 EE06 EE11
 EE19 HH01 HH03 HH04 HH05
 HH06